UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 – N° 346

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MANGANÈSE DANS LES COGNACS

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 13 Juillet 1949

PAR

Claude-Jean-André LAMBERT

Né à Bordeaux (Gironde), le 10 Octobre 1922

Examinateurs de la Thèse

MM. VITTE, professeur ..... *Président*

CHELLE, professeur. ..... *Juges*

CASTAGNOU, professeur..... *Juges*

MESNARD, professeur .....

BORDEAUX

IMPRIMERIE E. DROUILLARD

3, Place de la Victoire

—

1950

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 – N° 346

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MANGANÈSE DANS LES COGNACS

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 13 Juillet 1949

PAR

Claude-Jean-André LAMBERT

Né à Bordeaux (Gironde), le 10 Octobre 1922

Examinateurs de la Thèse

MM. VITTE, professeur ..... *Président*

CHELLE, professeur. .....

CASTAGNOU, professeur..... *Juges*

MESNARD, professeur .....

BORDEAUX

IMPRIMERIE · E. DROUILLARD

3, Place de la Victoire

—

1950

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYEN HONORAIRE : M. DUPÉRIÉ.
DOYEN : M. PORTMANN. — **ASSESSEUR** : M. CHELLE.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, PETGES, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PÉRY, LABAT, CHARRIER, DUBREUIL, MACHEBŒUF.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique medicale	DUPÉRIÉ / CREYX
Clinique chirurgicale	PAPIN / MASSÉ
Clinique d'accouchements	RIVIÈRE
Clinique gynécologique	MAGENDIE
Anatomie pathologique et microscopie clinique	DE GRAILLY
Anatomie	VILLEMIN
Anatomie générale et histologie	MAYER
Hygiène et Clinique de la tuberculose	PIECHAUD
Médecine légale et médecine du travail	DERVILLÉE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale	REBOUL
Chimie	CHELLE
Matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Physiologie	FABRE
Clinique médicale des maladies des enfants	FONTAN
Zoologie et parasitologie	SIGALAS
Médecine expérimentale	AUBERTIN
Clinique ophtalmologique	BEAUVIEUX
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	LOUBAT
Clinique des maladies infectieuses	DAMADE
Chimie biologique et médicale	TAYEAU
Physique médicale et pharmaceutique	PIFFAULT
Médecine coloniale et Clinique des maladies exotiques	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JOULIA
Clinique des maladies des voies urinaires	DARGET
Clinique des maladies nerveuses et mentales	DELMAS-MARSALET
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et cryptogamie	GIRARD
Thérapeutique	BROUSTET

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. PERRENS (Maladies mentales), DUFOUR (Anatomie), MESNARD (Pharmacie),

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.
Parasitologie	PAUTRIZEL
Physiologie	M^lle ROUGIER
Bactériologie	MOUSTARDIER
Pharmacie (1re Section)	R. GOLSE
Pharmacie (2e Section)	MASQUELIER
Pharmacie (3e Section)	CAZAUX

MAITRE DE CONFÉRENCES :

Physique pharmaceutique ..... M. BLANQUET.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Médecine générale	SARIC / DUBARRY / F.-J.TRAISSAC / BERGOUIGNAN / LENG-LÉVY
Chirurgie générale	POUYANNE / LAUMONIER / CHAVANNAZ
Obstétrique	MAHON / CHASTRUSSE
Ophtalmologie	BESSIÈRE
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Médecine légale et médecine du travail	L'ÉPÉE
Electro-radiologie	LACHAPÈLE
Odonto-stomatologie	MARONNEAUD
Urologie	LANGE

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	DUFOUR
Accouchements	MAHON
Puériculture	VERGER / PERY
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI / COUSTOU
Anatomie	RIGAUD
Chimie minérale	BABIN
Cryptogamie	LAUBIE
Pharmacie galénique	MESNARD
Organographie et physiologie végétale	TEMPÈRE
Chimie biologique	NEUZIL
Pathologie chirurgicale	LAUMONIER / VILLAR
Zoologie pharmaceutique	BAILENGER
Hydrologie pharmaceutique	CAZAUX

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA FEMME

A MES FILS

A MES PARENTS ET BEAUX-PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MESNARD

OFFICIER D'ACADÉMIE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTAGNOU

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE

PHARMACIEN DES ASILES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHELLE

PROFESSEUR DE CHIMIE

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

A NOTRE PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR VITTE

PROFESSEUR DE PHARMACIE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

Avec mes respectueux sentiments et l'assurance de ma haute considération.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MANGANÈSE DANS LES COGNACS

INTRODUCTION

HISTORIQUE

De tous temps, il y a eu un vignoble charentais, et dès 1214, à l'exposition nationale des vins, organisée à Paris par Philippe-Auguste, le produit charentais avait été fort apprécié. Plus tard, les Hollandais, remontant le cours de la Charente, le trouvèrent agréable, et La Rochelle en devint le port distributeur vers l'Angleterre, la Hollande et les Pays Scandinaves. Encouragés, les producteurs décidèrent d'accroître la superficie plantée en vigne, à un point tel que, vers 1600, la mévente survint. La question se posait, et pour y remédier c'est vers 1630 que les vignerons charentais résolurent de transformer par la distillation, jusqu'alors du seul ressort des alchimistes et des apothicaires, leur vin en eau-de-vie, et de découvrir ainsi des débouchés nouveaux à leur produit devenu presque un embarras.

La réussite fut merveilleuse, le cognac était né ; le vignoble de la région prit encore une plus grande extension ; le commerce, augmentant chaque année, atteint son apogée sous le Second Empire. Malheureusement, en 1875, l'apparition du Phylloxéra détruisit en quelque temps la presque totalité du vignoble. Il est à nouveau replanté, pas aussi étendu que par le passé, car, redoutant un nouveau coup du sort, les viticulteurs se sont adjoints d'autres cultures, mais le cognac sera toujours, en même temps que d'un grand renom, un excellent produit [1].

SITUATION GÉOGRAPHIQUE

C'est en Charente et en Charente-Maritime, où le climat est chaud et humide, et le sol particulièrement calcaire, que poussent les vignes qui produiront, après distillation du vin, le cognac. Comme tous les grands vins, il possède ses différents crus plus ou moins appréciés. Jadis, on distinguait les « Champagnes » et les « Bois ». Ces appellations sont demeurées, mais ont reçu des subdivisions suivant la nature du sol. Successivement, dans l'ordre de qualité, nous trouvons six régions différentes [1].

La région dite « Grande » ou « Fine Champagne » est comprise tout entière dans l'arrondissement de Cognac. C'est une région au sol très riche en calcaire, où la couche arable, peu profonde, repose sur un sous-sol crayeux et tendre. Le vin récolté est très parfumé, mais aussi trop acide et de saveur désagréable. Distillé, il donne une eau-de-vie d'une très grande finesse, à bouquet prononcé mais tardif. Elle est très longue à « se faire », vieillit lentement et n'acquiert toutes ses qualités qu'au bout de vingt à vingt-cinq ans et plus. C'est ce que nous devrions exiger lorsque nous demandons une « Fine ».

La « Petite Champagne » est représentée par une bande de terrains situés au Sud de la précédente. Cette région possède un sol analogue quant à sa composition. Le cognac produit est moins bouqueté, moins fin et vieillit un peu plus rapidement; cependant, il est comparable à celui de la « Grande Champagne ».

Quelques communes situées sur la rive droite de la

Charente, au Nord-Est de Cognac, constituent la région des « Borderies » ou « Premiers Bois ». La vigne pousse sur des coteaux à sous-sol de calcaire dur recouvert, presque partout, de terrains siliceux. Le cognac possède un bouquet très prononcé, plus parfois que dans la « Grande Champagne », du moins lorsqu'il est jeune, mais il n'en a ni la finesse ni le moelleux.

Constituant une étroite bande et entourant les trois régions précédentes, les « Fins Bois » donnent des cognacs de qualité inférieure et qui vieillissent rapidement.

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne des « Fins Bois » vers l'Océan, on trouve successivement trois régions mal délimitées. Ce sont les « Bons Bois », les « Bois Ordinaires » et les « Bois Communs ». Leurs cognacs sont plus secs et, dans les derniers, le goût spécial dit « de terroir » arrive cependant à disparaître avec l'âge. Ce goût de terroir, peu apprécié, est dû à la forte teneur en iode des vins récoltés au bord de la mer et dans les îles de Ré et d'Oléron, goût qui se retrouve développé encore plus dans le cognac.

CHAPITRE PREMIER

LA FABRICATION DU COGNAC

I. — LA VINIFICATION EN CHARENTE [2]

Comment, alors, des vins acides et peu agréables à boire, seront-ils transformés en cognac ? Est-ce le fruit d'un secret de fabrication, l'application du distillateur ou encore l'expérience du vinificateur ?

Le grand responsable de cela, c'est le vin obtenu dans les conditions rationnelles de vinification. Le chai de distillerie a conservé son aspect, l'appareil n'a pas été modifié, la méthode est restée la même et le produit, toujours invariable malgré les générations, a conservé son renom et ses qualités.

La vendange, après élimination du mauvais pourri, du pourri sec, des graines cochylisées et de ses impuretés grossières, est foulée modérément, pressée par deux fois, avec arrosage à la deuxième, sauf dans le cas de vendange fortement pourrie. Le moût est ensuite logé dans des récipients vinaires intacts, et sa fermentation devra se poursuivre sans une trop grande élévation de température et sans à-coups. S'il arrive qu'elle débute avant la fin de la deuxième pressée, dans les années chaudes en particulier, il convient de l'écourter le plus possible. Dans ces conditions, en effet, le vin acquiert un goût de « râpe ». Ce

dernier, comme ceux de « sec », de « croupi », de « moisi », etc., s'il existe dans le vin, sera considérablement augmenté dans le cognac. En effet, « la chaudière ne purifie pas le vin, mais en extrait simplement, avec l'alcool, le bouquet dont elle accentue les qualités et les défauts ».

Le débourbage ne devra pas être total et intéresser seulement les débris de terre, de pulpes et de râfle qui donneraient au vin des goûts étrangers nuisibles.

Le sulfitage, qui à la distillation amènerait l'odeur d'œufs pourris, est absolument proscrit. Le levurage, très discuté, conserve ses adversaires et ses partisans. De toute façon, le vin sera conservé sur lie; il n'est pas nécessaire de le clarifier, le cognac n'en sera que meilleur.

II. — LA DISTILLATION EN CHARENTE

C'est dans cet alambic aux formes anciennes et maintes fois décrites que l'on introduit le vin après un bon brassage afin d'assurer son mélange intime avec la lie.

La distillation s'effectue en deux opérations distinctes. Chacune d'elles est appelée une « chauffe ».

La première chauffe comprend la distillation du vin. Elle donne un mélange hydro-alcoolique dont le titre est voisin de 28° et qui porte le nom de « brouillis ».

La deuxième opération consiste à redistiller le « brouillis »; elle est appelée « bonne chauffe ». C'est le « cœur » de cette deuxième distillation qui donnera un liquide titrant de 68° à 72°, et qui constituera le cognac.

Le « brouillis » à 28° est introduit dans la chaudière. Lorsque la réfrigération des premières vapeurs d'alcool se produit et que le liquide commence à couler au serpentin, on dit que « la chaudière vient au courant ». Ce premier produit, appelé « tête », titre à son début d'écoulement environ 78°. La « tête » contient des impuretés, bouquets à odeur pénétrante, nuisibles à la finesse. Elle possède également un goût d'airain plus ou moins prononcé, selon la

pureté du cuivre de la chaudière. Les premiers litres sont éliminés. Théoriquement, la quantité de « tête » à distiller est de 1 p. 100 de la contenance de l'appareil. On la reçoit dans un récipient dit « barrique de tête ».

La bonne chauffe se poursuit ensuite lentement, elle sera l'objet de l'attention toute particulière du « brûleur » qui la conduira et la surveillera très soigneusement. L'écoulement du produit se fait dans une barrique, où l'on recueillera le distillat dont la richesse alcoolique est comprise environ entre 68° et 72°. Pratiquement, ce résultat est atteint lorsque le produit qui s'écoule au serpentin titre à peu près 60°.

A ce moment, on pratique la « coupe ». C'est-à-dire que le distillat est détourné dans un troisième récipient. La raison en est que l'eau-de-vie qui s'écoule maintenant, appelée « eau-de-vie seconde », doit être séparée du « cœur » de la bonne chauffe, car elle possède un goût impur très connu appelé « goût de seconde ».

La coupe étant faite, on recueille le liquide de 60° à 5°, c'est le « brouillis de la bonne chauffe », il titre environ 30°. Par la suite, il est mélangé au « brouillis de la première chauffe » et redistillé. Finalement, dans un quatrième fût, on recueille la fin de la bonne chauffe, de 5° à 0°, qui est appelée « queue », et qui, mélangée avec la « tête », sera redistillée avec le vin.

Cette opération en deux temps, malgré sa simplicité, est difficile à conduire. Nous n'avons exposé que la technique générale qui, cependant, pourra varier sur quelques détails.

C'est ainsi que l'on pourra « charger sur marc ». Après avoir coupé la « bonne chauffe », on fait le plein de la chaudière. Ce procédé permet un gain de quelques heures, mais les impuretés amenées par les vinasses diminueront la qualité du brouillis.

Certains distillateurs « chauffent à trois têtes » de brouillis ou « à quatre têtes », c'est-à-dire qu'à chaque chauffe de vin ils recueillent le tiers ou le quart de la contenance de la

chaudière, sans s'inquiéter du degré du brouillis ainsi obtenu. Dans ce cas, la fin du brouillis ou queue de la première chauffe est redistillée avec le vin.

D'autres, enfin, recueillent le brouillis de la bonne chauffe en entier, jusqu'à ce que l'alcoomètre marque zéro.

Dans la conduite de cette distillation et dans le but d'obtenir un produit irréprochable, quelques détails pratiques sont à considérer.

Lorsque le cognac est recueilli à une température trop froide ou trop élevée, c'est-à-dire inférieure à 14° C. ou supérieure à 20° C., il a dans les deux cas le défaut d'être dur et sec. Dans ce but, il conviendra de bien veiller à la température de l'eau des pipes dans lesquelles se trouve le serpentin. Ce dernier, lui-même, sera toujours, en particulier, débarrassé du dépôt qui l'entoure rapidement, par suite de la forte teneur en calcaire des eaux du pays. Un autre point capital, pour l'obtention d'un bon cognac, est la conduite du feu. Celui-ci doit être préparé pour que la chaudière « se mette lentement au courant », et de telle façon qu'à partir de ce moment on n'ait pas besoin d'ouvrir la portière du foyer, et que le réglage du feu se fasse uniquement par la manette de tirage. Même si le feu tombe, il vaut mieux mettre un peu plus de temps pour obtenir un bon produit que de toucher au feu. Il ne faudra jamais ouvrir la portière ou mettre d'autre combustible au moment de la coupe. On risquerait ainsi, par suite de l'augmentation de chaleur, de provoquer l'entraînement de sous-produits plus denses et qui, en abaissant le degré, nuiraient à la finesse ou apporteraient un goût spécial. Avec l'habitude, on arrive rapidement à obtenir un débit régulier au serpentin, conséquence d'une bonne conduite du feu.

Le mode de chauffage, bois ou charbon, ne semble pas influer sur la qualité du cognac. Il faut seulement une certaine habileté pour conduire une chauffe avec du charbon, dont le pouvoir calorifique est plus élevé que celui du bois.

Pour une chaudière de cinq hectolitres, le temps de la première chauffe est de sept à huit heures. La bonne chauffe demande douze à quatorze heures. C'est dans les chaudières de trois à sept hectolitres, c'est-à-dire dans les plus petites, que l'on fait le meilleur cognac.

De toute façon, malgré toute son attention, le « brûleur » devra obligatoirement se doubler d'un dégustateur, en particulier pour la coupe de la bonne chauffe, où même l'alcoomètre le plus perfectionné ne pourrait éviter ce fâcheux goût de « seconde ».

III. — LE LOGEMENT DES COGNACS

Tous les récipients qui sont destinés au logement du cognac sont fabriqués depuis toujours en bois de chêne limousin ou « bois merrains », exclusivement à tout autre.

Le plus répandu est la barrique de 200 litres. Cependant, à côté d'elle, nous en trouvons de différentes formes et de différentes contenances.

Tout d'abord, le demi-muid, de forme massive et arrondie, les douelles en sont très épaisses. Il contient environ 600 litres. Ensuite, le « tierçon », beaucoup moins résistant, est de forme plus allongée. Sa contenance est d'environ 500 litres. Dans les grandes exploitations, on trouve des tonneaux fixes, de contenance très variable, pouvant aller de 5 à 40 hectolitres. Ils permettent un emmagasinage plus important pour un même encombrement.

Quels qu'ils soient, les fûts, pour constituer un bon logement, doivent être fabriqués avec du bois bien sec et de bonne qualité. On rejettera tous ceux dont la fabrication n'aura pas été bien soignée; en particulier, on évitera surtout d'employer ceux dont une ou plusieurs douelles ont été brûlées à la fabrication [2].

CHAPITRE II

LES TRAITEMENTS DES COGNACS

Le cognac obtenu, placé dans les fûts, partira vers le chai où, objet de soins attentifs et nombreux, il attendra son départ pour la consommation.

Sortant de l'alambic, il n'est pas consommable. En dehors de son degré alcoolique élevé, il possède une saveur et une odeur dites « de chaudière ». Sa belle couleur ambrée ne lui viendra que peu à peu, au contact du bois; ses qualités gustatives augmenteront avec son âge, au fur et à mesure que le bouquet se développera, par concentration à la suite de l'évaporation de l'alcool et par oxydation lente au contact de l'oxygène de l'air.

Les cognacs conservés dans ces conditions peuvent être dénommés « naturels ». Mais si l'on considère que ce résultat n'est atteint qu'au bout d'un nombre respectable d'années, on doit songer aux difficultés nombreuses qui surgissent de ce fait. Des chais immenses, un nombreux personnel, des quantités de récipients et, en définitive, une très grande immobilisation de capitaux seront nécessaires. Certes, de tels cognacs existent et font l'orgueil du distillateur qui en possède, mais nous ne les trouvons uniquement que chez les producteurs, étant donné leur prix de revient actuel. Devant les exigences du marché, on a été appelé à accélérer le vieillissement du cognac. Ce sont ces traite-

ments, que les lois et surtout l'usage ont consacrés, que nous nous proposons d'étudier maintenant.

a) *Immersion de copeaux de chêne.* — Nous avons vu que les distillateurs, pour entreposer leurs produits, emploient différents récipients. Il est évident que le cognac se colore et dissout les matières tanniques du bois plus rapidement dans un fût de bois neuf que dans un fût ayant déjà été utilisé dans les années précédentes; que cette dissolution de matières colorantes et tanniques est proportionnelle à la surface de contact entre le bois et le liquide, et que, par conséquent, elle diminuera avec l'emploi de récipients de plus grande contenance. Dans le but d'obtenir des cognacs rapidement consommables et, surtout, pour obtenir une coloration plus rapide, on immerge des sacs de toile remplis de copeaux de chêne limousin que l'on laisse plus ou moins longtemps. Ce traitement se fait en général dans les tonneaux. Très rapidement, le cognac acquiert sa teinte et perd son « goût de chaudière »; on les appelle « cognacs boisés ». Le temps nécessaire est très variable et dépend de la quantité de copeaux mise en œuvre. Ce traitement, cependant, est assez long si l'on veut atteindre la finesse des cognacs « naturels ». La limite n'en est déterminée que par la seule dégustation. Il faudra éviter, en particulier, un « boisage » trop prononcé qui donnerait une âpreté désagréable.

C'est pour cette raison, d'ailleurs, qu'un cognac « naturel » ne pourra être conservé indéfiniment dans un fût neuf, et qu'au bout d'un certain temps on devra le placer dans un fût usagé, où la dissolution sera moins intense.

b) *Immersion de copeaux de chêne de pays.* — On a voulu savoir si le bois merrain pouvait être avantageusement remplacé par des copeaux de chêne de pays. L'expérience faite a été arrêtée au bout d'un an environ, car jugée non concluante. Le cognac acquit rapidement la couleur désirée, mais il avait une saveur désagréable et trop astringente.

c) *Préparations concentrées à base de chêne ou « boisés »,*

— A côté des « cognacs boisés », on trouve ce que l'on appelle simplement des « boisés ». Ils sont de différentes sortes. Grâce à eux, l'opération du « boisage » est plus rapide, mais les résultats obtenus sont beaucoup moins satisfaisants. En premier lieu, si l'on prolonge pendant longtemps le contact entre le cognac et les copeaux, on obtient un liquide fortement coloré en brun et très astringent. Ajouté aux jeunes eaux-de-vie, il les colorera et les « boisera » instantanément.

De plus en plus se généralise l'emploi de « boisés » préparés dans l'industrie, à partir du bois de chêne. Dans de l'eau distillée parfois légèrement alcoolisée, on fait un décocté, un macéré ou un infusé. Le liquide final obtenu sera plus ou moins concentré, jusqu'à consistance d'extrait ou de sirop, et même desséché et pulvérisé. Il est en général entièrement soluble dans le cognac. Les quantités à ajouter sont très variables selon le « boisage » initial du cognac et celui que l'on désire. Le « boisé en poudre », que nous avons étudié et analysé, devait être ajouté dans la proportion de deux grammes environ par litre à une eau-de-vie « blanche », c'est-à-dire non boisée.

d) *Petites eaux.* — Lorsque, dans un chai, on vient de vider un fût qui pendant un certain temps a contenu du cognac, le bois de ce fût est fortement imprégné de liquide. Pour en éviter la perte, le fût vidé, on y verse environ dix litres d'eau, on laisse en contact plus ou moins longtemps, en agitant assez fréquemment. Petit à petit, cette eau se colore, acquiert une force alcoolique de 18 à 20° et un goût de bois parfois très prononcé. Ces « petites eaux » pourront, elles aussi, être utilisées pour le « boisage » du cognac.

e) *Colorants.* — En dehors des « boisés », pour avoir la coloration désirée ou pour augmenter celle jugée insuffisante, on peut ajouter aussi du caramel au cognac. En même temps, cet adjuvant augmente considérablement l'extrait sec, ce qui parfois en facilite l'exportation.

f) *Edulcorants.* — Pour répondre au goût de certaine

clientèle, les cognacs pourront être édulcorés. A cet usage, on emploie le sucre, le sirop de sucre ou le sirop de sucre de raisin. A l'égard du cognac, l'obscuration du degré, c'est à-dire l'écart entre le titre apparent accusé par l'alcoomètre et le degré réel, peut atteindre légalement 2°.

g) *Abaissement du degré alcoolique.* — Tous les traitements précédents nous donnent des produits qui « gouttent » bien mais dont le degré alcoolique est trop élevé pour être consommés. Il est nécessaire, soit de faire des coupages entre différents cognacs, soit d'ajouter de l'eau distillée en quantité convenable. En général, le cognac est marchand aux alentours de 40°. Dans les transactions entre les distillateurs et les maisons de commerce, le marché est fixé sur la base de 60°. Pour la consommation, il descend rarement au-dessous de 32°. Parfois, pour conserver les caractères organoleptiques, ou pour en éviter une trop grande dilution, on fera ce coupage avec les « petites eaux », dont nous venons de voir l'origine.

h) *Les « cognacs commerciaux »*. — Tous ces traitements que nous venons de voir sont appliqués dans les maisons de commerce. Ils ont pour but de maintenir constants l'aspect, le goût de telle ou telle maison, et de pouvoir le différencier de celui d'une maison concurrente. La matière première varie avec les années; cependant, la qualité d'une maison doit toujours être identique. Les coupages entre eaux-de-vie d'âges différents, l'emploi des adjuvants légaux ou consacrés par l'usage y concourent, mais le résultat définitif ne sera obtenu que grâce à la dégustation, et le maître de chai y mettra tout son art et toutes ses facultés.

CHAPITRE III

LÉGISLATION

Les législateurs ont voulu codifier et limiter les traitements intéressant les eaux-de-vie et, par conséquent, le cognac. C'est ainsi que l'article 8 du décret du 19 août 1921 dispose que :

« ... Sont considérées comme frauduleuses les manipulations et pratiques destinées à améliorer et bouqueter les eaux-de-vie naturelles, en vue de tromper l'acheteur sur les qualités substantielles, leur origine ou leur espèce.

« § 45. — Mais la restriction ne concerne pas les eaux-de-vie colorées ou édulcorées par une légère addition de caramel ou de sucre, à condition que ces opérations soient renfermées dans les limites consacrées par l'usage. Par circulaire du 13 octobre 1910, le service de la répression des fraudes a déjà autorisé l'addition de sirop de sucre de raisin.

« § 47. — Légale aussi l'addition aux eaux-de-vie, d'eau boisée, c'est-à-dire d'eau distillée dans laquelle on a fait infuser ou macérer des copeaux de bois de chêne. Mais elle est seulement admise si elle n'excède pas la proportion nécessaire pour amener ces produits, par un mouillage, au degré de consommation, lorsqu'ils ont été fabriqués à un degré supérieur.

« § 48. – En définitive, les additions licites de substances

sont limitées au caramel, au sucre et à l'infusion de copeaux de chêne.

« § 82. — Quant au coupage avec de l'eau, il est permis sans limitation, pourvu que la richesse alcoolique reste au moins égale au degré minimum imposé pour les diverses eaux-de-vie à appellation contrôlée ou réglementée au stade de la vente à la consommation. Dans tous les cas, ce degré est sensiblement supérieur à 35° [21]. »

Nous connaissons maintenant la préparation de la matière première. Nous en arrivons à l'étude qui nous occupe, la présence de manganèse dans les cognacs. Cette présence est-elle frauduleuse, normale ou accidentelle ?

Le manganèse que l'on peut trouver dans le cognac, en dehors de l'origine qu'il peut avoir et que nous verrons plus loin, peut être le résultat d'une falsification du produit dans le but d'en accélérer le vieillissement par oxydation.

Nous avons apporté notre contribution à cette étude en donnant des résultats obtenus à partir de cognacs connus, quant à leur origine et leur conservation. Nos travaux permettront de tirer certaines conclusions qui pourront être utiles dans le cas d'expertises par exemple.

CHAPITRE IV

NORMALITÉ DU MANGANÈSE DANS LA NATURE

C'est un fait indéniable, de nos jours, que le manganèse est un élément normal du règne animal. Longtemps controversée, sa présence a été définitivement démontrée après les travaux de Gabriel Bertrand [14]. D'autre part, les conclusions données par Jadin et Astruc [4], pour le règne végétal, sont les suivantes :

« ...Comme tous les auteurs qui se sont occupés de la présence du manganèse dans le règne végétal (Leclercq [15], Maumené [16], Pichard, etc.), nous avons constaté la constance de cet élément. Les conclusions de G. Bertrand et F. Medigreceanu [3], relatives au règne animal, nous paraissent applicables, sans exception, au règne végétal. La présence du manganèse est constante dans le règne végétal. La teneur en cet élément des aliments d'origine végétale sert à expliquer, tout au moins en partie, sa présence dans l'organisme animal. Les organes chlorophylliens en sont les plus riches. »

L'importance du manganèse a été jugée telle que l'on a préconisé l'emploi du permanganate de potassium comme engrais. G. Bertrand fit exécuter une expérience avec ce sel et, en l'employant à la dose de 50 kilogrammes à l'hectare, obtint des résultats tout à fait concluants. La dose minime employée lui faisait bien mériter son nom d' « engrais catalytique » [5].

De la présence constante du manganèse dans les végétaux, seuls deux aspects de la question nous intéressent pour notre sujet.

1° La présence de cet élément dans la vigne et particulièrement dans le vin. Sur ce point, une intéressante étude a été publiée par MM. Flanzy et Thérond [6] ; nous y voyons qu'en général les vins d'hybrides renferment beaucoup plus de manganèse que les vins de cépage français (plusieurs milligrammes au lieu d'un milligramme par litre). Chaque région viticole se caractérise par sa teneur en manganèse. Il est à noter que les vins des Charentes en sont particulièrement pauvres. En Gironde, le Sauternes en est le plus riche, tandis que les vins de la Côte-d'Or en ont deux fois plus que les vins de Bordeaux. La vinification en rouge, par suite de la présence des pépins qui sont beaucoup plus riches en manganèse que la pulpe et la pellicule, élève la teneur en cet élément qui, d'autre part, est proportionnelle à celle du sol sur lequel pousse la vigne.

2° La présence de manganèse dans les bois merrains qui serviront à la fabrication des futailles destinées au logement du cognac [7]. Durant ce séjour, il imprègne le bois, se concentre par évaporation de l'alcool et filtration de l'eau à travers les pores ligneux.

Le manganèse, si l'on en trouve dans le cognac, d'où provient-il ? Sûrement pas du vin, car aucun composé du manganèse n'est volatil. La seule origine possible est la dissolution de ce métal présent dans le bois des fûts où il se trouve, sans doute, sous forme de sel organique, ainsi que l'indique Guérin [8], riche en manganèse et soluble dans le milieu hydro-alcoolique. Ainsi, il passera dans le cognac par dissolution directe ou après rupture de la molécule complexe. Une autre origine possible est celle fournie par l'addition de tous les produits destinés à l'amélioration du cognac, et où tous les composants du bois de chêne se retrouvent à une concentration beaucoup plus élevée que dans ce dernier.

CHAPITRE V

MÉTHODES DE DOSAGE DU MANGANÈSE

Ces méthodes sont nombreuses. C'est en les examinant successivement que nous verrons celle qui nous convient le mieux. Il faudra que la méthode choisie soit capable de déceler des traces de métal, et suffisamment sensible pour permettre le dosage sur une prise d'essai relativement faible, étant donné le coût de la matière première.

I. — DOSAGE PONDÉRAL

On peut, après calcination et dissolution dans un excès d'acide sulfurique, en présence d'un réducteur comme l'anhydride sulfureux, connaître la teneur en manganèse par simple pesée du sulfate formé (Vohlard).

On peut aussi précipiter le manganèse contenu dans la prise d'essai, sous forme de carbonate, à l'aide d'un carbonate alcalin, le meilleur étant celui d'ammonium. Après calcination, on pèse l'oxyde Mn_3O_4 formé. Ce dernier procédé exige que les ions alcalins et ammoniacaux ne se trouvent pas en quantité notable dans l'échantillon analysé.

II. — DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE

Cette méthode est due à Riche [9]. En faisant passer le courant électrique dans une solution légèrement acidulée d'azotate ou de sulfate de manganèse, il apparaît d'abord

la coloration caractéristique de l'acide permanganique, puis l'ion Mn^{++} vient se déposer à l'anode ou bien précipite sous forme de flocons à l'état de bioxyde. Ce précipité est lavé, ainsi que l'électrode en platine. Il se transforme en oxyde, par calcination qui, par pesée, nous donne la teneur en manganèse. Sensibilité : 1/2 mg.

III. — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Plusieurs méthodes existent, le principe en est toujours le même : transformation du manganèse en permanganate et titration ensuite de ce dernier, par un réducteur ou tout autre procédé. Leclercq [10] fait, après calcination, une solution nitrique du résidu qu'il porte à l'ébullition sans évaporer à siccité, ce qui le décomposerait en MnO_2, inattaquable par l'acide nitrique. Après dosage du chlore par le nitrate d'argent, sur une partie aliquote de la solution azotique, on ajoute du minium en agitant; on obtient une belle coloration violette. On filtre et on fait le dosage à l'aide de l'azotate mercureux qui, en présence d'un oxydant énergique comme le permanganate, se transforme en azotate mercurique. Le terme de la réaction est indiqué par le passage du rose au jaune ou à l'incolore, suivant que le manganèse s'y trouve en quantité plus ou moins importante.

Ernhyer [11] a étudié surtout le dosage du manganèse dans les eaux; il réalise l'oxydation par les persulfates en présence de nitrate d'argent et en solution acide. Il fait ensuite le dosage par iodométrie.

Dans le cas particulier de l'analyse des aciers, Korennam [12], ainsi que Leroy [13], après dissolution de l'échantillon dans l'acide azotique, font l'oxydation par le persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent comme catalyseur, et à la température de 70°. Ils dosent ensuite le permanganate par arsénimétrie (solution arsénieuse étalonnée : 1 cm^3 = 0,08 mg. de Mn).

M. A.-C. Lemos, pour doser le manganèse dans l'organisme

animal, oxyde le résidu de destruction nitro-sulfo-perchlorique par le persulfate en présence de nitrate d'argent. Il dose ensuite le manganèse à l'aide d'une solution N/100 d'acide oxalique [23].

IV. — DOSAGE COLORIMÉTRIQUE

Le premier essai de dosage colorimétrique du manganèse a été fait dès 1874, par Brünner [17]. Il transformait cet élément par calcination à l'air libre, avec de la soude, et faisait ensuite la comparaison de là solution verte de manganate de sodium obtenue avec celles de solutions étalons traitées de la même façon.

M. E. Kahane a mis au point, en 1935 [18], une réaction colorée très sensible du manganèse au point de vue qualitatif. On opère sur quelques centimètres cubes, en milieu alcalin. On ajoute quelques gouttes de réactif (dissolution dans l'eau de trioxyméthylène et de chlorhydrate d'hydroxylamine). En quelques secondes, on obtient une coloration intense, perceptible encore pour une concentration de 2/100e de milligramme par litre (réaction à la formaldoxime).

Le principe qui, cependant, est le plus employé est la comparaison de la coloration violette obtenue par oxydation du manganèse en acide permanganique, à celles de solutions étalons traitées dans les mêmes conditions.

Méthode de Gabriel Bertrand [14]

Par calcination au four à moufle ou à feu nu, jusqu'à disparition totale de tout résidu charbonneux, il obtient des cendres qui sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique puis dans l'acide sulfurique au 1/10e, et calcinées à nouveau. On dissout ces nouvelles cendres dans de l'acide nitrique, puis à l'ébullition, en présence de persulfate de potassium comme oxydant et de nitrate d'argent en solution diluée comme catalyseur, apparaît peu à peu la coloration violette qui servira de terme de comparaison.

Dans cette méthode, les chlorures doivent être éliminés. D'une part, ils précipitent le nitrate d'argent qu'on ne peut ajouter en excès, d'autre part, comme l'acide chlorhydrique réagit sur l'acide permanganique en donnant du chlore et du chlorure manganeux, la présence de chlorures dans les cendres pourrait gêner la transformation, effectuée en milieu très acide, du manganèse en acide permanganique. C'est ainsi que l'on a été amené à étudier une technique où la présence de nitrate d'argent ne serait pas nécessaire.

Méthode d'oxydation par les périodates alcalins

En 1936, Szebelledy et Bartfay [19], en employant les périodates alcalins comme oxydants, purent supprimer l'intervention des catalyseurs dans la transformation du manganèse en acide permanganique. L'étude spectrophotométrique [20] montre que, dans cette oxydation, les résultats obtenus sont excellents. Le milieu peut être fortement acide, la quantité d'oxydant mise en expérience est sans influence sur l'intensité de la coloration. MM. Charlot et Bézier ont exposé une méthode basée sur ce principe pour le dosage dans les aciers [22]. M. Boisson, expert-chimiste aupres des Tribunaux de Cognac, l'a étudiée particulièrement et, dans le cas des eaux-de-vie, est arrivé à la conclusion que cette méthode était la plus sûre.

Principe. — Après destruction de la matière organique par calcination de l'extrait sec obtenu par évaporation au bain-marie, on réalise la sulfatation des cendres qui sont mises en solution dans l'acide nitrique. On oxydera le manganèse qui pourrait s'y trouver par du périodate de potassium, et la coloration obtenue sera comparée à celle de solutions étalons oxydées par le même procédé. Dans le but d'avoir une plus grande précision pour cette comparaison, nous l'avons faite à l'aide d'un photocolorimètre de Bonnet-Maury, après avoir établi une fois pour toutes une courbe nous donnant les variations de la densité optique en fonction de la concentration. Le liquide de comparaison, pour fixer le zéro de l'appareil, était de l'eau bidistillée.

CHAPITRE VI

TECHNIQUE UTILISÉE POUR LE DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES COGNACS

I. — MODE OPÉRATOIRE

A. — Destruction de la matière organique

On mesure le volume de la prise d'essai, qui devra être le plus important possible. On verse ensuite le cognac dans une capsule en platine, par portions de 5 à 6 cm^3 que l'on évapore au bain-marie. L'extrait sec sera déterminé sur une partie aliquote du résidu d'évaporation; en général, nous l'avons fait sur 100 cm^3, sauf pour les boisés où nous l'avons déterminé sur un volume de 25 à 30 cm^3. Une fois tout le liquide évaporé, on porte la capsule dans un four à moufle ou un four électrique maintenu à la température la plus basse possible, afin de calciner l'extrait sec jusqu'à disparition complète de tout résidu charbonneux. On la place, pendant son refroidissement, dans un exsiccateur; on pèse les cendres, dont on rapporte le poids au volume de la prise d'essai.

B. — Sulfatation des cendres

Les cendres ainsi obtenues devront être redissoutes pour être sulfatées. Par suite de la calcination, et malgré toutes

les précautions prises, une partie au moins du manganèse se trouve à l'état de sesquioxyde qui adhère fortement au platine. G. Bertrand préconise [14] d'ajouter un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain-marie, « ... le sesquioxyde entre aussitôt en solution; lorsqu'il n'y a plus de traces de celui-ci, le liquide chlorhydrique devient vert-brunâtre puis se décolore en dégageant du chlore... ». Cependant, comme nous opérons sur quelques dixièmes de milligrammes de manganèse, et parfois moins, il ne faut pas risquer d'en oublier quelques-uns dans la capsule, ce qui peut arriver en opérant comme précédemment. Le dépôt de sesquioxyde visible sur le fond de la capsule peut être détaché en frottant avec un agitateur de verre, mais c'est un travail long et minutieux, et qui pourrait détériorer la capsule. D'une façon beaucoup plus commode et plus pratique, nous y sommes arrivé en employant la technique suivante; sur les cendres obtenues, on ajoute :

2 cm^3 d'acide chlorhydrique pur à 22° B. et 2 cm^3 (goutte à goutte) d'acide sulfurique pur à 66° B. Le mélange dégage de petites bulles, particulièrement aux endroits où adhère le dépôt. On place ensuite la capsule sur un bain-marie bouillant; la réaction se poursuit; peu à peu, les taches brunâtres disparaissent. Quelquefois, certaines subsistent. Dans ce cas, en inclinant la capsule de façon que l'acide chlorhydrique n'arrive pas directement en contact avec l'acide sulfurique, on ajoute goutte à goutte et avec précaution : 1 cm^3 d'acide chlorhydrique pur à 22° B. On replace la capsule sur le bain-marie. Finalement, la dissolution faite, le liquide, généralement incolore ou très peu coloré en jaune, sera transvasé dans une capsule en porcelaine de 20 à 22 cm. de diamètre environ, afin d'éviter les projections qui pourraient avoir lieu dans la suite du dosage. On y joindra les eaux de lavage de la capsule.

La porcelaine de la capsule devra être absolument propre; particulièrement, on évitera toutes traces de

produits organiques qui donneraient un résidu charbonneux à l'évaporation, nuisible à l'exactitude du dosage, parfois même à sa réalisation. On achève alors la sulfatation des cendres en évaporant presque à sec la solution obtenue sous la hotte.

Remarque. — Si, par hasard, il se trouvait dans l'échantillon une proportion notable de silice, il faudrait l'éliminer par le traitement général par l'eau régale. Dans ce cas, il faudra prendre une capsule en quartz au lieu d'une en platine et, à la filtration, il ne faudra pas oublier de laver auparavant le filtre à fond, avec de l'eau acidulée, le papier pouvant sans cela retenir une trace de métal. De toute façon, des traces de silice ne sont pas gênantes et même, s'il y en a un peu de dissoute dans la capsule, cela ne présente pas de graves inconvénients pour la suite du dosage.

C. — Oxydation par les périodates

La solution aqueuse des cendres sulfatées est évaporée à siccité au bain-marie. L'extrait ainsi obtenu sera dissous dans 25 cm^3 d'acide azotique pur quatre fois N (au tiers environ) en chauffant légèrement et en faisant circuler le liquide sur tout le fond de la capsule, de façon à dissoudre entièrement le résidu. On chasse les vapeurs nitreuses par une légère ébullition pendant deux minutes, puis on ajoute, avec précaution et par petites portions, 1 g. de persulfate d'ammonium. On maintient l'ébullition pendant dix minutes au moins. On devra compenser l'évaporation qui se produit alors en ajoutant de temps en temps quelques cm^3 d'eau distillée, goutte à goutte, afin de ne pas arrêter l'ébullition.

Remarque. — Il arrive souvent, qu'après l'addition du persulfate, il se produit soit une coloration, soit un précipité d'oxyde de manganèse. On ajoutera alors, goutte à goutte, une solution de bisulfite de sodium diluée au quart, jusqu'à dissolution et décoloration totales. On chasse l'excès

de gaz sulfureux par ébullition et on continue le dosage. Dans le cadre de notre étude, nous n'avons eu cette coloration que dans les dosages sur les bois, mais jamais avec les cognacs, la dose de manganèse contenue dans la prise d'essai étant insuffisante dans ces derniers.

Après un temps d'ébullition de dix minutes, on ajoute 2,25 g. d'acide métaphosphorique cristallisé [24] ou l'équivalent en acide phosphorique concentré [22], ceci pour complexer le fer et empêcher la précipitation d'oxyde et de périodate de manganèse. Aussitôt que cet acide est dissous, ce qui demande quelques minutes, on ajoute 10 cm^3 d'eau distillée; l'ébullition s'arrête; lorsqu'elle reprend, on ajoute doucement 0,50 g. de périodate de potassium. Le dégagement terminé, en poursuivant l'ébullition pendant deux ou trois minutes, on voit apparaître la coloration violette caractéristique de l'acide permanganique.

D. — Dosage comparatif

Cette coloration obtenue, il nous incombe maintenant de déterminer la quantité de manganèse contenue dans le volume final que l'on a noté et qui correspond à la prise d'essai. Nous avons choisi d'en faire la comparaison avec des solutions étalons à diverses concentrations et traitées de la même façon. Pour réaliser cette comparaison avec plus d'exactitude, car les différences sont infimes, nous avons employé un photocolorimètre de Bonnet - Maury. Notre premier travail a été l'établissement d'une courbe indiquant les concentrations en fonction des variations de la densité optique de la solution considérée. Les déterminations doivent être faites au voisinage de 5.300 A, la coloration suit la loi de Beer. Avec l'appareil dont nous disposions, nous avons opéré sans surcharge avec interposition du filtre 3.

E. — Etablissement de la courbe

La recoloration des solutions étalons réduites avec la quantité strictement nécessaire de bisulfite alcalin a été

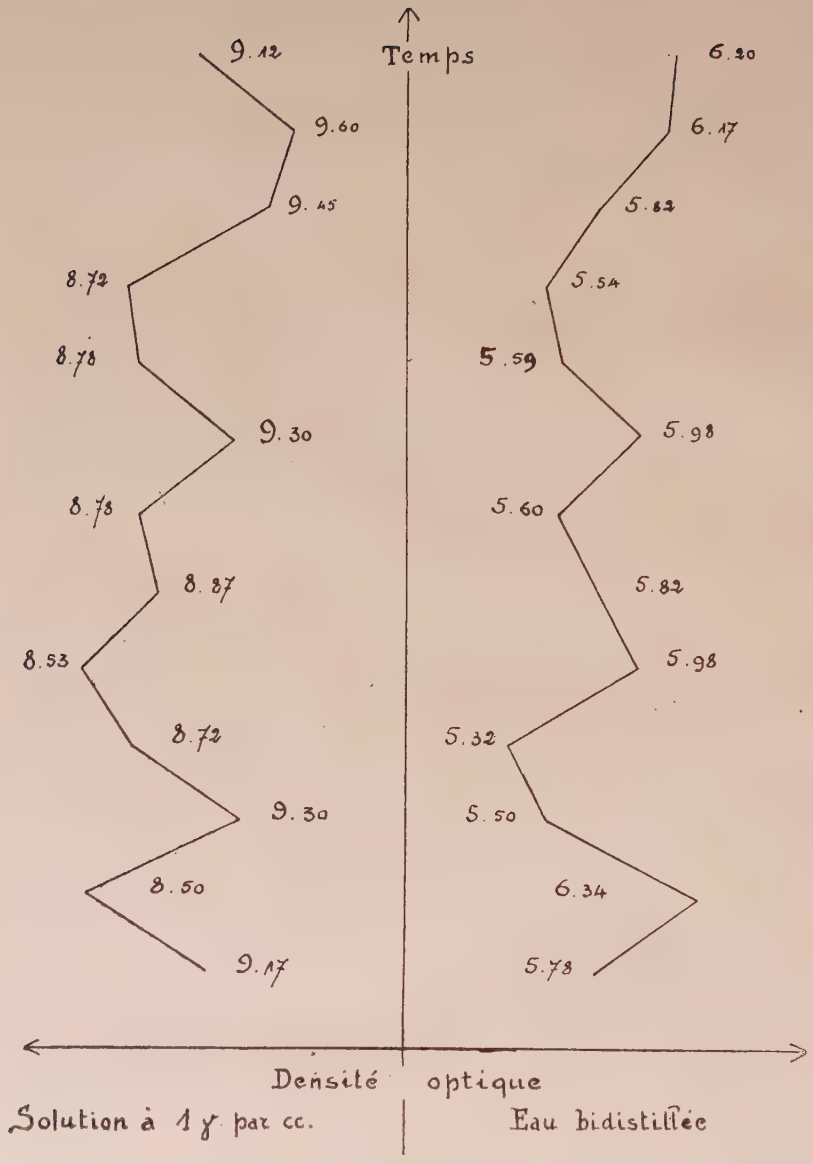
Temps
9.12
9.60
9.45
8.72
8.78
9.30
8.78
8.87
8.53
8.72
9.30
8.50
9.17
6.20
6.17
5.82
5.54
5.59
5.98
5.60
5.82
5.98
5.32
5.50
6.34
5.78
Densité optique
Solution à 1 γ par cc.
Eau bidistillée

Fig. 1.

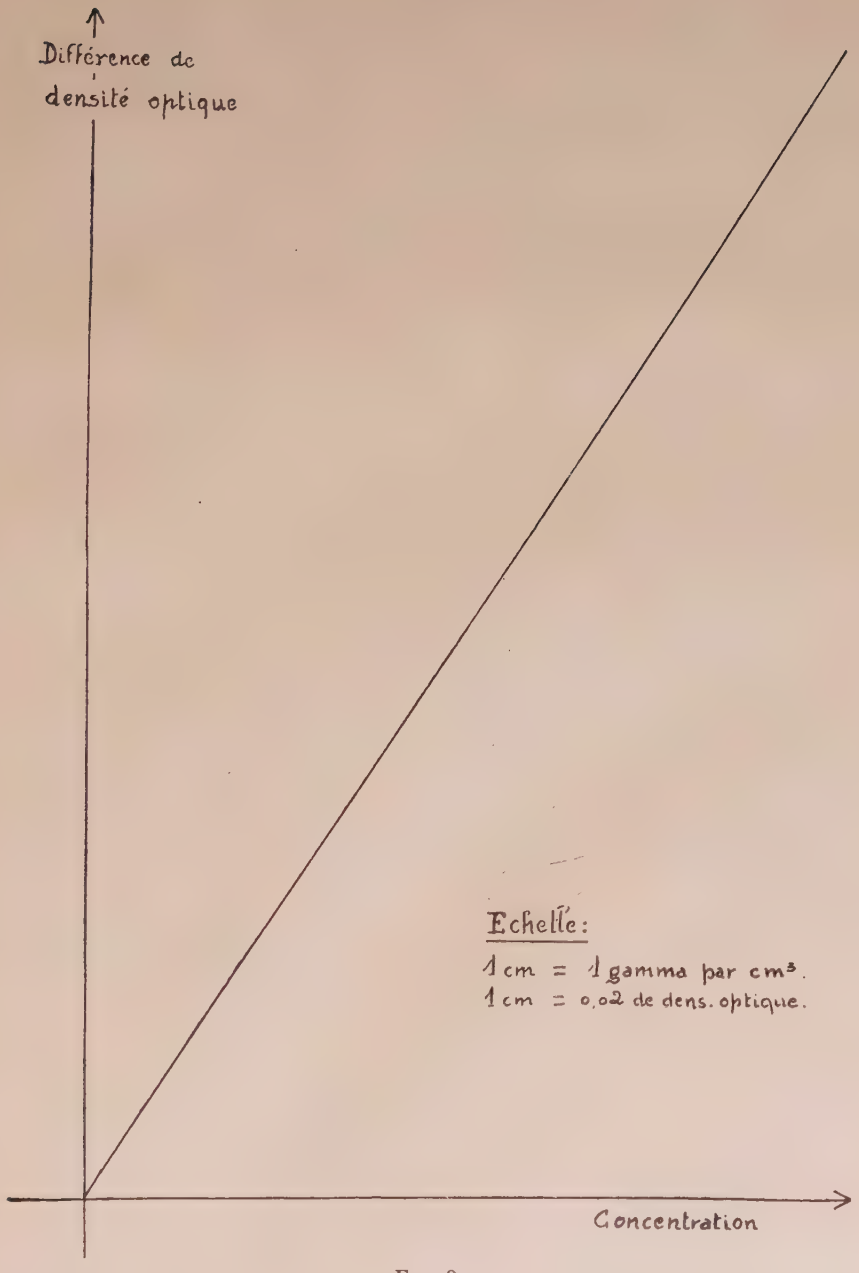
Différence de
densité optique
Echelle:
1 cm = 1 gamma par cm³.
1 cm = 0,02 de dens. optique.
Concentration

FIG. 2.

faite, ainsi que tous les dosages par la suite, avec des réactifs exempts de manganèse. L'eau distillée employée a subi une deuxième distillation en présence de chromate de potassium à la place du permanganate habituel.

Dès le début, dans les mesures, une difficulté nous est apparue, du fait des variations brusques et irrégulières de l'intensité du courant sur le secteur. Bien vite, nous nous sommes rendu compte que, dans ces conditions, toute précision et même tout dosage étaient impossibles. Pour preuve, nous avons étudié les diverses valeurs obtenues pour les densités optiques de l'eau bidistillée et d'une solution à 1 gamma par cm^3. Les mesures étant faites de cinq en cinq minutes, nous avons tracé une courbe que nous reproduisons et qui illustre clairement ce que nous venons de dire (fig. 1).

C'est alors que nous avons eu à notre disposition un stabilisateur qui nous a permis de poursuivre nos travaux dans des conditions très convenables. Le résultat en est la courbe ci-jointe nous donnant les densités optiques pour des concentrations de 0 à 10 gammas par cm^3 augmentant progressivement de $1/10^e$ de gamma, limites suffisantes pour nos dosages.

Cette courbe montre bien que la densité optique est proportionnelle à la concentration (fig. 2).

II. — ÉTUDE CRITIQUE DE LA TECHNIQUE UTILISÉE

A. — Volume de la prise d'essai

Le volume de la prise d'essai devra être le plus important possible. Il sera variable suivant l'âge et la coloration du cognac proposé. Plus il sera jeune et moins coloré, et plus la prise d'essai devra être importante. En général, nous avons pris 300 cm^3 pour des cognacs rassis, de 500 à 600 cm^3 pour les jeunes. Pour l'eau-de-vie blanche, prélevée directement à la sortie du serpentin, nous avons fait les dosages sur 1.200 à 1.500 cm^3.

B. — Calcination du résidu d'évaporation

Afin d'éviter d'accumuler dans la capsule une trop grande quantité de charbon, une fois que l'on aura déterminé l'extrait sec, on pourra faire la calcination au fur et à mesure de l'évaporation. La température du four devra être la plus basse possible, afin d'éviter une trop grande proportion de sesquioxyde qui, nous l'avons vu, est difficile à reprendre.

C. — Influence du temps d'ébullition

Lorsque l'on a ajouté le persulfate d'ammonium, il est bien recommandé de maintenir l'ébullition pendant dix minutes au moins. Ceci a une grande importance. Nous avons voulu nous rendre compte de ce que donnerait l'arrêt ou la prolongation de ce temps, toutes autres choses restant constantes, ainsi qu'il est indiqué dans la technique. Le tableau ci-dessous donne nos résultats :

Temps d'ébullition (en minutes)	Quantité théorique de Mn en mg.	Quantité trouvée de Mn en mg.	Erreur (%)
1	0,35	dos. impos.	»
2	0,35	0,243	30,5
5	0,35	0,28	20
7	0,35	0,328	6,28
10	0,35	0,347	0,86
12	0,35	0,349	0,28
15	0,35	0,349	0,28

Nous voyons que l'oxydation n'a lieu et ne sera totale qu'après un temps d'ébullition au moins égal à dix minutes; passé ce temps, la réaction ne varie plus, il est donc inutile de la prolonger. Durant toute cette ébullition, il faudra compenser les pertes dues à l'évaporation. Dans certains cas, en fin de réaction, il se produit un précipité cristallin blanc au début qui adsorbe peu à peu la coloration

qui, cependant, est apparue et empêche tout dosage. Il nous a semblé, étant donné que le volume final était plus faible que d'habitude, que l'ébullition avait été trop rapide et l'évaporation insuffisamment compensée. Pour ces raisons, il conviendra de surveiller particulièrement cette phase de la réaction.

D. — Sensibilité de la réaction [14]

On s'est aperçu qu'en dissolvant des quantités exactement connues de permanganate de potassium dans de l'eau soigneusement distillée, une dilution de métal au vingt millionième reste encore nettement colorée en rose quand on l'examine sous un volume de 100 cm^3. Sous un volume moindre, la coloration n'est plus visible. Cependant, un demi-millionième de manganèse à l'état de permanganate suffit pour colorer 1 cm^3 d'eau. Cette limite de sensibilité représente, en poids absolu : un demi-millième de métal en dissolution. Au point de vue quantitatif, la transformation du manganèse en acide permanganique est totale. G. Bertrand nous dit aussi que l'on peut doser de très petites quantités de manganèse avec une approximation qui atteint facilement 5 p. 100 en plus ou en moins, pourvu qu'il y ait au moins 1/100^e de mg. Nous-même avons fait des dosages avec une erreur inférieure à 0,3 p. 100. Cette sensibilité peut encore être augmentée par l'emploi d'un indicateur « redox » de Szebelledy et Bartfay [19] qui donne une coloration violette foncée pour des traces de permanganate autrement invisibles. Malheureusement, nous n'avons pas pu nous procurer du chlorhydrate de paraphénétidine qui, en solution à 1/1.000^e, constitue ce réactif « indicateur redox ».

E. — Les ions gênants

Dans cette réaction, le fer, puisque l'on a ajouté de l'acide métaphosphorique, n'est pas gênant. Il faudra éliminer l'étain et le bismuth [20] ; le chrome et le nickel colorent la réaction ; après dosage, on en ajoutera une même quantité

dans la solution qui servira d'étalon. Les ions NH_4^+, Cl^-, ClO_4^- ne gênent pas.

F. — Stabilité

Mehlig [20], dans son étude sur cette méthode au périodate, déclare que la réaction est stable pendant au moins deux mois à la lumière diffuse. Nous avons constaté que la coloration n'avait pas changé au bout de huit mois, après avoir été placée dans un chambre noire; parfois, la coloration peut disparaître, surtout pour de faibles concentrations, mais après une immersion dans un bain-marie, elle réapparaît.

CHAPITRE VII

DOSAGES EFFECTUÉS SUR LES COGNACS ET LEURS ADJUVANTS LÉGAUX

Nous en arrivons maintenant à la partie expérimentale de notre travail. Les cognacs qui ont été mis à notre disposition proviennent de différents chais de Grande Champagne.

Certains ont une origine absolument sûre. C'est-à-dire qu'ils sont « naturels » et n'ont subi aucun traitement, même légal.

A la suite, nous avons examiné d'autres échantillons traités par les méthodes usuelles : des « cognacs boisés ».

Nous avons, ensuite, fait le dosage du manganèse dans les adjuvants légaux.

Enfin, pour terminer, nous avons fait subir à du cognac exempt de manganèse les traitements que nous avons vus, et nous y avons dosé ce métal.

I. — COGNACS « NATURELS »

En premier lieu, il convenait de rechercher si une eau-de-vie ne contenait pas, à sa sortie de la chaudière, trace de manganèse. Nous avons fait quatre dosages sur des prises d'essai importantes, et jamais nous n'avons pu y mettre la plus petite quantité de ce métal en évidence. Sur le produit final, nous avons vérifié que la densité optique ne

différait pas de celle obtenue avec la solution qui nous avait servi à l'établissement du zéro de notre courbe. En fait, il y a une différence (inférieure à 0,01 de densité optima) dont nous avons tenu compte.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

N°	Age	Maison	Logement	Degré d'Alcool	Extrait sec (g. p. 1.000)	Cendres (g. p. 1.000)	Manganèse (mg.p.1 000)
1	6 m.	D.	Barrique usagée	71°2	0,105	0,013	0
2	8 m.	L.	— —	69°9	0,20	0,012	0
3	10 m.	L.	— —	70°2	0,28	0,017	0,008
4	18 m.	L.	— —	70°1	0,36	0,04	0,026
5	2 ans	M.	Barrique neuve	68°6	0,82	0,24	0,092
6	3	L.	— —	68°2	0,84	0,168	0,068
7	3	L.	Tierçon	69°6	0,45	0,064	0,033
8	3	L.	Demi-muid	69°2	0,48	0,062	0,04
9	4	D.	Bar. employée une fois	70°4	0,89	0,116	0,086
10	4	L.	Barrique neuve	69°2	0,98	0,13	0,079
11	4	L.	Barrique usagée	68°7	0,48	0,06	0,042
12	4	L.	Demí-muid	69°4	0,57	0,078	0,057
13	5	L.	Tierçon	68°6	0,91	0,08	0,054
14	5	L.	Bar. neuve + bar. usagée	68°5	0,97	0,098	0,1012
15	5	Ch.	Barrique usagée	62°6	0,882	0,076	0,046
16	6	L.	Bar. employée deux fois	66°8	1,04	0,168	0,088
17	7	L.	— —	67°2	1,53	0,236	0,0916
18	7	D.	Barrique usagée	68°4	0,76	0,0879	0,052
19	8	M.	— —	64°7	0,97	0,086	0,092
20	10	D.	— —	67°6	1,08	0,091	0,074
21	11	D.	— —	67°5	0,96	0,107	0,071
22	13	L.	Tierçon	65°3	1,64	0,14	0,093
23	13	M.	Barrique usagée	56°2	1,91	0,106	0,091
24	15	D.	— —	65°2	1,72	0,147	0,153
25	19	L.	Tierçon	63°2	2,64	0,182	0,128
26	22	Ch.	Barrique usagée	49°2	2,70	0,195	0,1367
27	25	L.	Tierçon	51°7	3,10	0,267	0,21
28	32	D.	Barrique usagée	58°4	4,20	0,311	0,417
29	47	Ch.	Tierçon	40°3	5,07	0,29	0,46
30	54	L.	Barrique usagée	41°2	5,76	0,309	0,682

Nous le voyons, l'extrait sec ainsi que les cendres sont une conséquence directe des logements des cognacs. De toute façon, ils ne sont jamais bien élevés. Pour ce qui

est de la teneur en manganèse, nous tirons les déductions suivantes : il n'est pas décelable dans les premiers mois qui suivent la distillation dans les cognacs « naturels ». Il augmente au fur et à mesure que le cognac vieillit; d'autant plus rapidement qu'il est logé dans des futailles de fabrication plus récente.

Prenons l'échantillon n° 14, sa teneur en manganèse semble anormale pour un cognac de cinq ans. Nous n'avons pu faire certifier pendant combien de temps, mais il avait été logé auparavant dans des barriques neuves. Le n° 19, qui a huit ans, peut bénéficier de la même remarque.

Entre les n°s 3 et 4 qui ont seulement huit mois de différence d'âge, dont le logement est identique, qui sont placés dans les mêmes conditions étant de la même maison, nous voyons qu'il y a trois fois plus de manganèse dans l'un que dans l'autre. Nous supposons que cette différence est due à l'usure de la barrique qui n'était pas aussi prononcée dans l'une que dans l'autre. De plus, nous savons que la composition du sol influe sur la minéralisation des plantes qui y poussent, et il est probable que le Limousin possède des terrains plus ou moins manganifères.

Dans le n° 30, nous avons dosé 0,6 mg., c'est là la plus forte teneur enregistrée, il est vrai que ce cognac a cinquante-quatre ans, mais nous devons, de plus, dire que ce cognac est trop boisé par suite d'un séjour en fût trop prolongé.

II. — COGNACS TRAITÉS OU « COGNACS BOISÉS »

L'immersion de copeaux de chêne limousin dans le cognac lui fait acquérir rapidement sa belle teinte ambrée. Nous avons voulu savoir si cette transformation ne s'accompagnait pas d'une augmentation du taux des cendres, extrait sec et du manganèse.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

N°	Age	Maison	Logement	Degrè d'Alcool	Extrait sec (g. p. 1.000)	Cendres (g. p. 1.000)	Manganèse (mg.p.1.000)
31	1 an	L.	Tonneau	69°7	0,70	0,01	0,0125
32	2 ans	L.	—	68°3	1,20	0,0454	0,089
33	3	L.	—	67°5	2,06	0,1435	0,2227
34	6	Ch.	—	65°5	1,45	0,188	0,104
35	6	Ch.	Tonneau et tierçon	62°7	1,96	0,09	0,043

De ce traitement, il résulte, en premier lieu, une augmentation de l'extrait sec et des cendres, et, ainsi que nous l'avions constaté pour les cognacs « naturels », nous ne pouvions pas mettre en évidence le manganèse avant les dix premiers mois; nous trouvons, dans ces mêmes années, des doses qui correspondent à la teneur des cognacs de quatre ans conservés en fûts neufs *(cf.* n°s 9, 10, 31, 32 et 34) et qui augmentent beaucoup plus rapidement.

Dans l'échantillon n° 33, la proportion est encore plus élevée. Cette eau-de-vie était de teinte foncée et présentait au goût une très forte âpreté. Le tonneau, relativement de petite contenance, était insuffisant pour la quantité de copeaux immergés. Ce cognac aurait pu figurer parmi les « boisés »; cependant, étant donné son âge, nous avons préféré le laisser parmi les « cognacs boisés ».

Le n° 35 est le résultat de l'expérience précédemment décrite et faite à l'aide de copeaux de chêne de pays. Nous voyons que, pour l'année qu'elle a passée en contact avec le bois et pour les cinq autres qu'elle a passées dans un tierçon, elle n'a dissout que 0,04 mg. de manganèse.

III. — « BOISÉS »

Dans le cas où on prolonge le contact du cognac avec les copeaux de bois, on obtient des produits très colorés et particulièrement riches en matières tanniques et en manganèse.

C'est ainsi que nous avons trouvé :

N°	Age	Maison	Logement	Degré d'Alcool	Extrait sec (g. p. 1.000)	Cendres (g. p. 1.000)	Manganèse (mg.p.1.000)
36	12 ans	D.	Fût à vin	61°7	3,46	0,192	0,1188
37	17	Ch.	Tierçon	57°2	5,90	0,397	0,382
38	25 (?)	L.	Tierçon	23°8	35,8	1,93	2,27

Le n° 36, en douze ans, conservé dans un fût qui avait servi au logement du vin, au contact de copeaux pendant cinq ans, n'a pu dissoudre que 0,1 mg. de manganèse. Nous pouvons penser que le tartre qui recouvrait l'intérieur du tierçon, ou bien le vin qui imprégnait le bois ont empêché une plus grande teneur.

Le n° 37, sur copeaux depuis quinze ans, présente une concentration correspondant à son cas et qui est plus de trois fois supérieure à celle d'un cognac du même âge conservé normalement en barrique.

Le n° 38 avait une coloration très forte due à son séjour de vingt-cinq ans environ au contact de copeaux, et un degré alcoolique très faible. Il nous donne la teneur en manganèse la plus forte que nous ayons enregistrée sur les cognacs. Ce résultat était facilement prévisible, car, à la calcination, nous avions obtenu des cendres excessivement vertes.

IV. — LES « COGNACS COMMERCIAUX »

Les cognacs que l'on trouve dans le commerce sont le résultat de coupage de cognacs de différents âges auxquels on ajoute des « boisés », des colorants et des édulcorants. Nous trouvons diverses qualités qui répondent à un goût ou à un nombre d'années passées en fût.

Parmi ces appellations, nous trouvons : le « trois étoiles », qualité courante des bons cognacs; le « V. O. » (Very old), qui est de qualité supérieure, puis successivement : le « V. S. O. P. » (Very superior old product); le « V. V. S.

O. P. » (Very, very superior old product); le cognac « Réserve »; le cognac « Grande Réserve »; la « Fine Napoléon », etc.

Nous avons réalisé quelques dosages sur des échantillons de ces diverses qualités :

N°	Qualité	Extrait sec (g. p. 1.000)	Cendres (g. p. 1.000)	Manganèse (mg. p. 1.000)
39	***	8,66	0,083	0,2
40	V. S. O. P.	9,76	0,392	0,273
41	Réserve	7,808	0,547	0,293
42	Grande Réserve	8,735	0,441	0,268
43	Extra	10,88	1,946	0,448

L'élévation de l'extrait sec vient sourtout de l'addition des colorants et des édulcorants; celle des cendres est beaucoup moins importante, tandis que celle du manganèse est proportionnelle à l'adjonction des boisés et autres adjuvants.

V. — BOISÉ HYDRO-ALCOOLIQUE

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Extrait sec..... 45,95 g. par litre.
Cendres ..... 1,486 g. par litre.
Manganèse ..... 2,78 mg. par litre.

VI. — BOISÉ EN POUDRE

Sur deux échantillons de provenance différente, nous avons obtenu des résultats à peu près identiques :

Echantillon n° 1 :

Cendres ..... 2 » g. par kg.
Manganèse ..... 54,74 mg. par kg.

Echantillon n° 2 :

Cendres ..... 1,857 g. par kg.
Manganèse ..... 52,08 mg. par kg.

VII. — COPEAUX

Nos dosages ont porté sur divers échantillons. Sur un même lot, d'abord, nous avons eu la chance d'en avoir ayant servi une fois de plus les uns que les autres. Puis nous avons fait le dosage sur des échantillons de bois de pays.

Copeaux ayant servi N fois :

Manganèse ..... 1,659 mg. p. 100 g.

Copeaux ayant servi N + une fois :

Manganèse ..... 1,388 mg. p. 100 g.

Copeaux de chêne de pays :

Manganèse ..... 1,517 mg. p. 100 g.

Pour notre étude, il aurait été intéressant de pouvoir doser le manganèse dans le cognac qui avait servi à l'expérience; malheureusement, ceci nous a été impossible, cette eau-de-vie ayant été vendue.

VIII. — ÉDULCORANTS

Nous avons fait plusieurs dosages sur le sucre et le sirop; nous n'avons pu y mettre en évidence la moindre trace de manganèse.

En nous reportant aux travaux de MM. P. Rion et J. Delorme [27], nous voyons que ces auteurs sont arrivés aux mêmes conclusions.

« ... On sait que le manganèse existe dans une très grande quantité de végétaux. Nos expériences ont porté sur la canne à sucre. Elles ont montré l'existence de ce métal dans cette plante. Nous nous sommes demandé si le manganèse passait dans le jus d'extraction ou bien s'il était éliminé au cours du raffinage.

« Il résulte de ces expériences que le manganèse n'existe pas dans les sucres raffinés; par conséquent, qu'il est éliminé au cours de la purification. »

L'absence de manganèse dans ces édulcorants, et par conséquent dans le caramel employé comme colorant, expli-

que pourquoi nous n'avons pas constaté une élévation du taux de ce métal en rapport de celle enregistrée sur l'extrait sec dans les cognacs dits « commerciaux ».

IX. — « PETITES EAUX »

Nous avons vu leur origine; les teneurs en manganèse sont assez élevées si l'on songe que leur préparation ne nécessite que quelques mois. C'est ainsi que nous avons trouvé :

Echantillon n° 1 :

Extrait sec	1,566 g. p. 1.000
Cendres	0,347 g. p. 1.000
Manganèse	0,117 mg. p. 1.000

Echantillon n° 2 :

Extrait sec	2,021 g. p. 1.000
Cendres	0,324 g. p. 1.000
Manganèse	0,0973 mg. p. 1.000

X. — AUTRES ALCOOLS

Comparativement au cognac, nous avons voulu faire les dosages du manganèse dans d'autres eaux-de-vie.

Nous avons eu à notre disposition uniquement des « eaux-de-vie de marc » blanches. Nous n'y avons jamais trouvé de ce métal. Nous pouvons supposer que le logement habituel de ces alcools en fût de chêne ou de châtaignier doit leur en apporter.

Nous avons eu trois échantillons de rhums qui nous ont donné les résultats suivants :

Rhum blanc	néant.
Rhum ayant trois ans de fût.	0,084 mg. p. 1.000
Rhum ayant sept ans de fût.	0,1017 mg. p. 1.000

XI. — RÉSULTATS DONNÉS PAR D'AUTRES AUTEURS

Il ne semble pas qu'il y ait de nombreux travaux sur le sujet qui attire notre attention. Pour M. Bonis, une teneur en manganèse supérieure à 1/10e de mg., exprimée

en permanganate, rend une eau-de-vie suspecte. Voici les chiffres qu'il donne [26] :

***	0,5 mg.	p. 1.000	en MnO_4K
V. O.	4 à 5	—	—
V. S. O. P.	5 »	—	—
V. V. S. O. P.	7,5	—	—
Eau-de-vie n° 1	6 »	—	—
Eau-de-vie n° 2	20 »	—	—

Ce qui nous donne, en manganèse :

***	0,144 mg. p. 1.000
V. O.	1,15 à 1,44 mg. p. 1.000
V. S. O. P.	1,44 mg. p. 1.000
V. V. S. O. P.	2,16 mg. p. 1.000
Eau-de-vie n° 1	1,73 mg. p. 1.000
Eau-de-vie n° 2	5,61 mg. p. 1.000

M. Bonis ajoute que de nombreuses analyses effectuées sur des eaux-de-vie racées ont donné un maximum de l'ordre de 1/10e de mg. exprimé en permanganate, c'est-à-dire environ 0,0347 mg. en manganèse.

MM. Vitte et Boisson ont obtenu, de leur côté, les résultats suivants :

Echantillon n° 1 :

Extrait sec	10 » g. p. 1.000
Cendres	0,302 g. p. 1.000
Manganèse	0,82 mg. p. 1.000

Echantillon n° 2 :

Extrait sec	1,128 g. p. 1.000
Cendres	0,133 g. p. 1.000
Manganèse	0,08 mg. p. 1.000

Echantillon n° 3 :

Extrait sec	0,907 g. p. 1.000
Cendres	0,096 g. p. 1.000
Manganèse	0,03 mg. p. 1.000

Le n° 1 est une eau-de-vie commerciale, tandis que les deux autres, indiquées pour trois ans d'âge, sont beaucoup plus jeunes au goût.

CHAPITRE VIII

EXPÉRIMENTATION SUR LES COGNACS

Nous avons fait plusieurs expériences sur les traitements que nous avons précédemment décrits. Pour cela, nous avons employé du cognac prélevé directement à la sortie de l'alambic, c'est-à-dire exempt de manganèse.

I. — Addition de sciure de chêne

Nous avons ainsi réalisé les conditions normales de contact du cognac avec le bois du fût. Sur 300 cm³ de cognac, nous avons ajouté 0,60 g. de sciure de chêne provenant des copeaux ayant servi N fois et dosés précédemment. Nous avons obtenu :

Manganèse, par litre ..... 0,1537 mg.

II. — Addition de boisé en poudre

Avec le même cognac, nous avons réalisé l'expérience suivante : à 300 cm³ de cognac nous avons ajouté 0,20 g. de boisé en poudre que nous avons déjà analysé :

Manganèse, par litre ..... 0,032 mg.

III. — Addition de permanganate et de sciure de chêne

Toujours sur 300 cm³ de cognac, nous avons ajouté 0,60 g. de sciure de chêne et 0,10 g. de MnO_4K. Alors que les expériences précédentes avaient donné un cognac qui avait

conservé son goût et son odeur de chaudière, celui-ci était beaucoup plus agréable à la dégustation. Nous avons obtenu :

Manganèse, par litre ..... 2,388 mg.

IV. — Addition de permanganate

La dernière expérience, nous l'avons réalisée en ajoutant uniquement du permanganate de potassium à la dose de 0,05 g. pour 250 cm^3 de cognac. Le dosage nous a donné :

Manganèse, par litre ..... 1,98 mg.

Ce cognac « gouttait » très bien à la fin de l'expérience qui, comme les précédentes, avait duré onze mois.

CHAPITRE IX

CONSIDÉRATIONS

Dans les cognacs « naturels », même après un très long séjour dans les fûts, on ne trouve pas de doses supérieures à 6/10e de mg. par litre.

L'addition de boisé qui, en général, est faible, ne peut guère élever la teneur, car plus le cognac est boisé et, par suite, riche en manganèse, moins il faudra en ajouter pour améliorer le cognac jeune qui est la base du coupage. D'autre part, le boisé en poudre, qui est le plus riche en manganèse, ne s'ajoute que dans la proportion de 2 p. 1.000 environ.

L'addition de tous les bonificateurs légaux, elle aussi, n'est jamais importante et, en définitive, elle ne dépassera jamais un demi-millième. Nous voyons que la teneur en manganèse est toujours très faible et même, dans le cas d'un très vieux cognac, il nous semble qu'on ne doive jamais dépasser un milligramme par litre.

M. Bonis, à notre avis, fait erreur en indiquant comme limite supérieure 0,1 mg. Il base sans doute son opinion sur des résultats obtenus à partir de cognac dont l'âge et les traitements ne lui étaient pas connus de façon certaine.

Nous avons eu à notre disposition, dans notre famille et chez des amis, des cognacs dont l'authenticité ne peut être mise en doute, et dont l'âge nous était parfaitement connu, ce qui nous permet d'être affirmatif dans nos conclusions.

CONCLUSIONS

A la fin de cette étude, nous pouvons poser les conclusions suivantes :

1° Le manganèse se trouve de façon constante dans le « cognac naturel ». Son origine est due au contact du cognac avec le bois de chêne limousin.

2° La teneur en manganèse augmente avec l'âge du cognac.

3° Dans les cognacs « naturels », cette teneur est en rapport avec l'extrait sec et les cendres fournis par l'échantillon.

4° La teneur en manganèse des cognacs commerciaux provient de leur séjour en fût et de l'addition des bonificateurs légaux. Cette teneur peut ne pas être en rapport avec l'extrait sec et les cendres, par suite de l'addition des colorants et des édulcorants.

5° Pour avoir une idée sur la teneur probable en manganèse d'un cognac, il faut connaître approximativement son âge et les traitements qu'il a reçus.

6° D'après nos travaux, nous pouvons admettre qu'un cognac qui contient plus de 1 mg. de manganèse par litre est suspect.

Vu : *Le Doyen,*
G. PORTMANN.

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
G. VITTE.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 6 Juillet 1949.
Le Recteur,
A. MARCHAUD.

BIBLIOGRAPHIE

1. Documentation puisée dans la *Revue de Viticulture*, 1909. Les eaux-de-vie de Cognac, par J.-M. Guillon.
2. Documentation puisée dans la *Revue de Viticulture*, 1910. La vinification et la distillation dans les Charentes, par R. Lafon.
3. *C. R. Acad. Sciences*, février 1912, t. 155, pp. 82 et 1556.
4. *C. R. Acad. Sciences*, février 1912, t. 155.
5. *C. R. Acad. Sciences*, 1905, t. 141, p. 1255.
6. *Annales de Technologie Agricole*, 1938, t. 90, p. 435; et *Revue de Viticulture*, 1939, t. 1, p. 67.
7. *C. R. Acad. Sciences*, 1900, t. 131, p. 422.
8. *C. R. Acad. Sciences*, 1897, t. 125, p. 311.
9. *Journ. Pharm. Chim.*, 1878, t. 27, p. 538.
10. *Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg.*, 1934, t. 5, p. 337.
11. *Journ. Pharm. Chim.*, 1908, t. 27, p. 81.
12. *Microchemie*, 1934, t. 15, p. 289.
13. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1936, t. 3, p. 1125.
14. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1911, t. 18, p. 193.
15. *C. R. Acad. Sciences*, 1872, t. 75, p. 1209.
16. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1884, t. 42, p. 305.
17. *C. R. Acad. Sciences*, 1874.
18. *Annales Chim. Anal.*, 1935, p. 17.
19. *Magyar Gyogysz Tars. Ertes.*, 1936, t. 12, n° 5, p. 349.
20. Mehlig (J. P.). — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. édit.), 1939, t. 2, n° 5, p. 274.
21. Fascicule édité par les Contributions Indirectes sur les eaux-de-vie et alcools naturels, pp. 16 et 25.
22. Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, par G. Charlot et D. Bézier, 1945, p. 352.

23. Lemos (A. C.). — Contribution à l'étude toxicologique du manganèse. Thèse de Pharmacie, Paris, 1938.
24. *Ann. Chim. Anal.*, août 1926, p. 230.
25. Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, par G. Charlot et D. Bézier, p. 349.
26. *Annales des falsifications et des fraudes*, 1948, n° 475, p. 380.
27. *C. R. Acad. Sciences*, 1935, t. 200, p. 1132.

Bordeaux. — Imp. E. Drouillard, place de la Victoire, 3.